

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年4月28日 (28.04.2005)

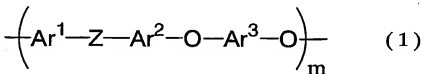
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/037892 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 81/00, (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
H01B 1/12, H01M 8/02, 8/10
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友化学的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/015666
- (22) 国際出願日: 2004年10月15日 (15.10.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-357441
2003年10月17日 (17.10.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小野寺 徹 (ON-ODERA, Toru) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日2-4-0-1-207 Ibaraki (JP). 佐々木 繁 (SASAKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒3003261 茨城県つくば市花畑3-3-4-305 Ibaraki (JP). 屋鋪 大三郎 (YASHIKI, Daizaburo) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日2-4-0-1-306 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ブロック共重合体及びその用途



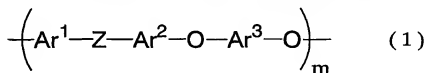
formula (1): (1) (wherein m is an integer not less than 10; Ar¹, Ar² and Ar³ independently represent a divalent aromatic group which may be substituted by an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkoxy group having 1-10 carbon atoms, an aryl group having 6-10 carbon atoms, or an aryloxy group having 6-10 carbon atoms; z represents -CO- or -SO₂- and each z in the respective segments independently represents -CO- or -SO₂-). The block copolymer exhibits excellent performance as a polymer electrolyte for fuel cells or the like.

(57) Abstract: A block copolymer including one or more segments having an acid radical and one or more another segments practically having no acid radical is disclosed wherein the segment practically having no acid radical includes a structure represented by the following general



(57) 要約:

酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントとをそれぞれ1以上有するブロック共重合体であって、酸基を実質的に有さないセグメントが、下記一般式(1)で表される構造を含むブロック共重合体



(式中、mは10以上の整数を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていてよく、Zは、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各Zは独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。)を提供する。燃料電池等の高分子電解質として、より優れた性能を示す。

明細書

ブロック共重合体及びその用途

技術分野

本発明は、ブロック共重合体に関し、高分子電解質、なかでも燃料電池用として好適に用いられるブロック共重合体及びその用途に関する。

背景技術

一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として、プロトン伝導性を有する高分子すなわち高分子電解質が用いられている。例えば、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとする、側鎖に超強酸としてのパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである脂肪族系高分子を有効成分とする高分子電解質を、燃料電池用の膜材料、イオン交換成分として用いた場合に発電特性が優れることから、従来、使用されてきている。しかしながらこの種の材料は非常に高価であること、耐熱性が低いこと、膜強度が低く何らかの補強をしないと実用的でないことなどの問題が指摘されている。

こうした状況において、上記高分子電解質に替わり得る安価で特性の優れた高分子電解質の開発が近年活発化してきている。

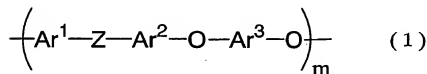
例えば、スルホン酸基が実質的に導入されていないセグメントおよびスルホン酸基が導入されたセグメントを有するブロック共重合体であって、前者のセグメントがポリエーテルスルホンからなり、後者のセグメントがジフェニルスルホンとスルホン酸基を有するビフェノールとのエーテル結合体を繰返し単位とするブロック共重合体が提案されている（特開2003-031232号公報）。

しかしながら、上記のようなブロック共重合体は、燃料電池等の高分子電解質として、十分満足し得るものではなく、より優れた性能を示す共重合体が望まれていた。

発明の開示

本発明者等は、燃料電池等の高分子電解質として、より優れた性能を示すブロック共重合体を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、酸基が実質的に導入されていないセグメントとして、ポリエーテルエーテルスルホンやポリエーテルエーテルケトン骨格を有するブロック共重合体が、高分子電解質、中でも燃料電池のプロトン伝導膜として、成膜性、耐酸化性や耐ラジカル性や耐加水分解性などの化学的安定性、膜の機械的強度、耐水性、及びプロトン伝導度などの諸特性において、優れた性能を示すことを見出すとともに更に種々の検討を加え、本発明を完成した。

すなわち本発明は、[1]酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントとをそれぞれ一以上有するブロック共重合体であって、酸基を実質的に有さないセグメントが、下記一般式(1)



(式中、 m は10以上の整数を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これら2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。 Z は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各 Z は独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す)

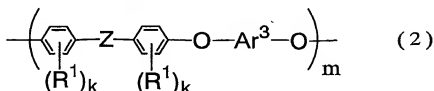
で示される構造を含む、ブロック共重合体を提供するものである。

また、本発明は、[2]酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントの重量組成比が、3:97～70:30である上記[1]のブロック共重合体を提供するものである。

さらに本発明は、[3]酸基が、強酸基又は超強酸基である上記[1]乃至[2]いずれかのブロック共重合体、

[4]イオン交換容量が、0.1 meq/g～4 meq/gである上記[1]乃至[3]いずれかの共重合体、

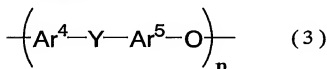
[5]酸基を実質的に有さないセグメントが、下記一般式(2)



(式中、m、Z、及び、Ar³は前記と同じ意味を表す。kは0から4の整数を、R¹は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基表す。)

で示される上記[1]乃至[4]何れかに記載のブロック共重合体、

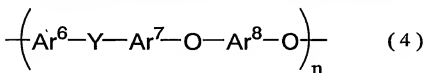
[6]酸基を有するセグメントが、下記一般式(3)



(式中、nは10以上の整数を表す。Ar⁴、Ar⁵は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。Yは、-CO-または-SO₂-を表し、セグメント中の各Yは独立に-CO-または-SO₂-を表す。)

に酸基が導入された構造を含む上記[1]乃至[5]何れかに記載のブロック共重合体、

[7]酸基を有するセグメントが、下記一般式(4)

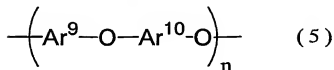


(式中、nは前記と同じ意味を表す。Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。Yは前記と同じ意味を表す。)

に酸基が導入された構造を含む上記[1]乃至[5]何れかに記載のブロック共重

合体、

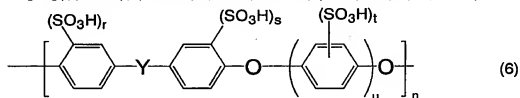
〔8〕酸基を有するセグメントが、下記一般式（5）



（式中、nは前記と同じ意味を表す。Ar⁹、Ar¹⁰は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。）

に酸基が導入された構造を含む上記〔1〕乃至〔5〕何れかに記載のブロック共重合体、

〔9〕酸基を有するセグメントが、下記一般式（6）



（式中、n及びYは前記と同じ意味を表す。r、sはそれぞれ独立に0または1を表すが、r+sは1または2である。tは0、1または2を表し、uは1または2を表す。）

で表される〔7〕に記載のブロック共重合体を提供するものである。

また本発明は〔10〕上記〔1〕乃至〔9〕いずれかの共重合体を有効成分とする高分子電解質、

〔11〕上記〔10〕の高分子電解質からなる高分子電解質膜、

〔12〕上記〔10〕の高分子電解質と多孔質基材からなる高分子電解質複合膜、

〔13〕上記〔10〕の高分子電解質からなる触媒組成物、

〔14〕上記〔11〕の高分子電解質膜、〔12〕の高分子電解質膜および上記〔13〕の触媒組成物から選ばれる少なくとも1種からなる高分子電解質型燃料電池等を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のブロック共重合体は、酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントとをそれぞれ一以上を有するブロック共重合体であって、酸基を実質的に有さないセグメントが、式（１）で示される構造を含むことを特徴とする。

ここで酸基を実質的に有さないセグメントとしては、セグメントを構成する繰返し単位当りの酸基の含有量が平均 0.1 個以下であるものが挙げられる。

式（１）における Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は互いに独立に 2 価の芳香族基を表し、その例としては、例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン等の 2 価の単環性炭化水素芳香族基、1,3-ナフタレンジイル、1,4-ナフタレンジイル、1,5-ナフタレンジイル、1,6-ナフタレンジイル、1,7-ナフタレンジイル、2,6-ナフタレンジイル、2,7-ナフタレンジイル等の 2 価の縮環系炭化水素芳香族基、3,3'-ビフェニリレン、3,4'-ビフェニリレン、4,4'-ビフェニリレン、ジフェニルメタン-4',4'-ジイル、2,2-ジフェニルプロパン-4',4'-ジイル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ジフェニルプロパン-4',4'-ジイル等の 2 価の多環系炭化水素系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロ環系芳香族基などが挙げられる。好ましくは、2 価の炭化水素系芳香族基である。

ここで、2 価の芳香族基は、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基又は炭素数 6~10 のアリールオキシ基で置換されていても良い。

また炭素数 1~10 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-メチルペンチ

ル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~10のアルキル基、これらのアルキル基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、フェノキシなどが置換し、該置換基を含む全炭素数が1~10のアルキル基等が挙げられる。

炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、2, 2-ジメチルプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基、これらのアルコキシ基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、フェノキシなどが置換し、該置換基を含む全炭素数が1~10のアルコキシ基等が挙げられる。

炭素数6~10のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~10のアリール基、これらのアリール基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、フェノキシなどが置換し、該置換基を含む全炭素数が1~10のアリール基等が挙げられる。

また、炭素数6~10のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6~10のアリールオキシ基、これらのアリールオキシ基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、フェノキシなどが置換し、該置換基を含む全炭素数が1~10のアリールオキシ基等が挙げられる。

また、式(1)においてmは10以上の整数を、-Z-は、-CO-または-

SO_2 -を表し、セグメント中の各Zは、互いに独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。mは通常10～500程度であり、各Zは全て同一であることが好ましい。

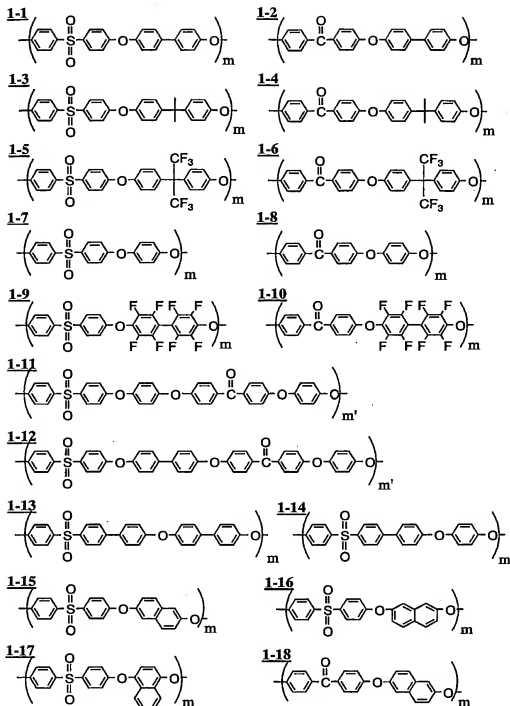
式(1)における Ar^1 、 Ar^2 は、上記のような置換基で置換されていても良い2価の芳香族基を表すが、2価の芳香族基としては、2価の炭化水素系芳香族基が好ましく、より好ましくはフェニレンである。ここで、一般式(1)のより好ましい例としては、前記一般式(2)で示されるセグメント等が挙げられる。

式(2)中、m、Z、及び、 Ar^3 は前記と同じ意味を表す。kは0から4の整数を、 R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基を表す。

ここで、kは0から4の整数を表すが、好ましくは0である。

また炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基等の具体例としては、例えば前記と同じものが挙げられる。 Ar^3 としてはフェニレン、ピフェニレン等が好ましく使用される。

酸基を実質的に有さないセグメントの代表例としては、Zが、 $-\text{CO}-$ を表す場合は、例えば上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルエーテルケトンに由来するセグメントが挙げられ、Zが、 $-\text{SO}_2-$ を表す場合は、上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルエーテルスルホン等に由来するセグメントが挙げられ、両者を含む場合は、上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルエーテルケトンエーテルエーテルスルホン等が挙げられる。これらの代表例としては、例えば、以下のものが例示される。



上記のような酸基が実質的に導入されていないセグメントの中では、上記の 1-1 ~ 1-12 から選ばれることが好ましい。

本発明は、上記のような酸基を実質的に有さないセグメントを有することを特徴とするものであるが、かかるセグメントの他に酸基を有するセグメントを有する。

ここで酸基を有するセグメントとしては、セグメントを構成する繰返し単位当りの酸基の含有量が平均 0.5 個以上であるものが挙げられ、好ましくはセグメントを構成する繰返し単位当りの酸基の含有量が平均 1.0 個以上であるものが挙げられ、とりわけ実質的に全ての芳香環に導入されている場合が好ましい。

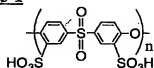
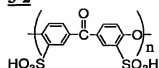
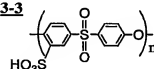
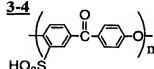
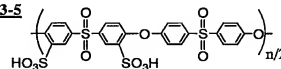
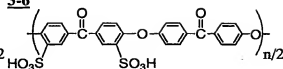
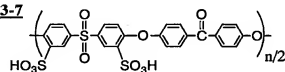
また、酸基としては、例えば、カルボン酸、ホスホン酸等の弱酸基、スルホン酸等の強酸基、スルホン酸、スルホニルイミド、パーフルオロアルキレンスルホン酸、パーフルオロフェニレンスルホン酸、パーフルオロアルキレンスルホニルイミド等の超強酸基などが挙げられる。中でも強酸の基、超強酸の基が好ましく、例えば、スルホン酸、パーフルオロアルキレンスルホン酸、パーフルオロフェニレンスルホン酸などが好適に用いられる。

酸基を有するセグメントの例としては、前記一般式 (3)、(4) 又は (5) に酸基が導入された構造を含むものが好ましい。

式 (3) において、 n は 10 以上の整数を表す。 Ar^4 、 Ar^5 は互いに独立に 2 価の芳香族基を表し、ここでこれらの 2 価の芳香族基は、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基又は炭素数 6~10 のアリールオキシ基で置換されていても良い。 Y は、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。なおセグメント中の各 Y は互いに独立に $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。

ここで、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基等の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。 n は通常 10~250 程度であり、各 Y は全て同じであることが好ましい。

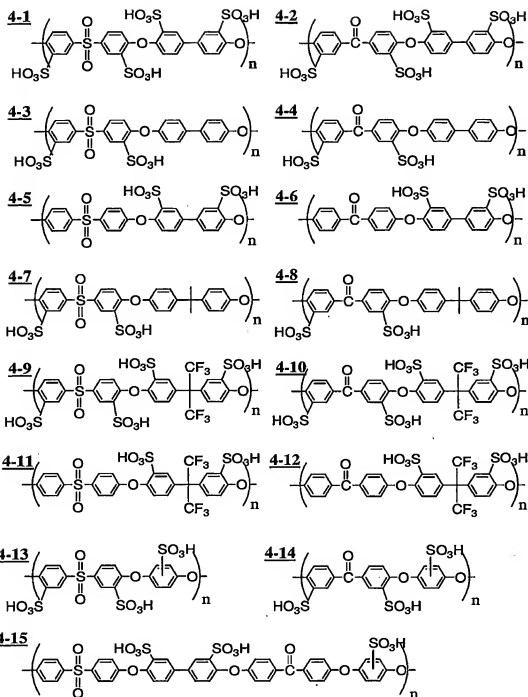
式 (3) で表される構造に酸基が導入されたセグメントとしては、例えば以下のようなものが例示される。なお、酸基がスルホン酸基のものを示したが、ホスホン酸基、カルボン酸基であっても良い。

3-1**3-2****3-3****3-4****3-5****3-6****3-7**

また式(4)において、 n は前記と同じ意味を表す。 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。 Y は前記と同じ意味を表す。

ここで、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基等の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。 n は通常10～250程度であり、セグメント中の各 Y は同一であることが好ましい。

式(4)で表される構造に酸基が導入されたセグメントとしては、例えば以下のようなものが例示される。なお、酸基がスルホン酸基のものを示したが、ホスホン酸基、カルボン酸基であっても良い。



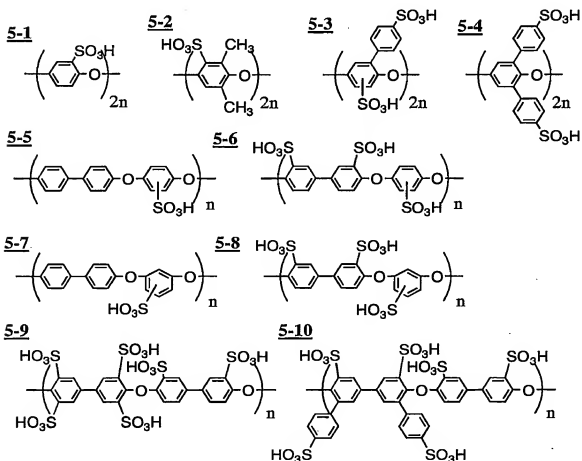
式(4)で表される構造に酸基が導入されたセグメントのなかでも、上記の4-1~4-4、4-13~4-14等を包含する前記一般式(6)で示されるセグメントが好ましい。

また式(5)において、nは前記と同じ意味を表す。Ar⁹、Ar¹⁰は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1~10のアル

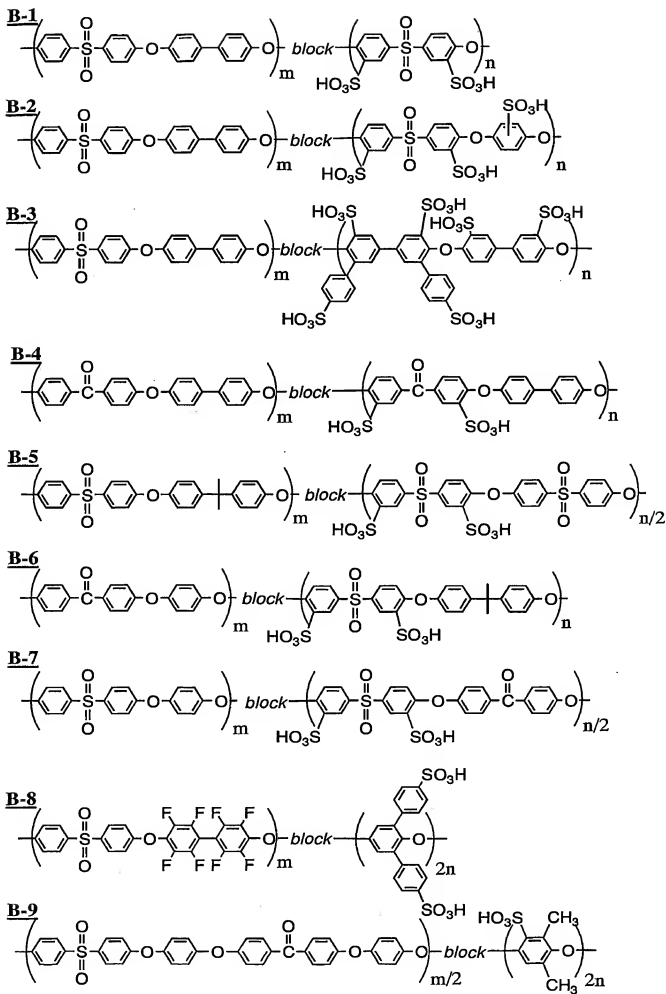
キル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 6～10 のアリールオキシ基で置換されていても良い。

炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 6～10 のアリールオキシ基等の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。n は通常 10～250 程度である。

式 (5) で表される構造に酸基が導入されたセグメントとしては、例えば以下のようなものが例示される。なお、酸基がスルホン酸基のものを示したが、ホスホン酸基、カルボン酸基であっても良い。



本発明のブロック共重合体は、セグメントとして、上記のような酸基を実質的に有さないセグメント (1) の他に酸基を有するセグメント、例えば (3)、(4)、(5) に酸基が導入されたセグメントからなり、その代表例としては、例えば以下のものが挙げられる。



製造方法は、例えば、I. 酸基を有さないセグメント(1)と、セグメント(3)、(4)又は(5)からなるブロック共重合体を製造した後、セグメント(3)、(4)又は(5)に選択的に酸基を導入する方法、II. セグメント(3)、(4)又は(5)に酸基が導入されたポリマーを製造した後、セグメント(1)からなるポリマーと結合させてブロック共重合体を得る方法、III. 上記のIとIIを組み合わせる方法などが挙げられる。

ここで、Iの方法における酸基を有さないセグメント(1)とセグメント(3)、(4)又は(5)からなるブロック共重合体は、セグメント(1)を有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲノ基であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲノ基であるポリマーと、セグメント(3)、(4)又は(5)を有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲノ基であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲノ基であるポリマーとを組み合わせることで反応させることにより製造し得る。

例えば、a. 両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にハロゲノ基を有するポリマーとを塩基の作用下に求核置換的に縮合させる方法、b. 両末端にヒドロキシ基とハロゲノ基を一つずつ有するポリマーと両末端にヒドロキシ基とハロゲノ基を一つずつ有する別のポリマーとを塩基の作用下に求核置換的に縮合させる方法、c. 両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にヒドロキシ基を有する別のポリマーとを4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いて結合させる方法、d. 両末端にハロゲノ基を有するポリマーと両末端にハロゲノ基を有する別のポリマーとを4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いるか、脱ハロゲン縮合反応により結合させる方法などが例示される。また、上記反応と同様の反応が起こりうる反応性基を有するポリマーおよびモノマーを重合反応させる方法によってブロック共重合体を製造し得る。尚、ここに

おける各ポリマーは公知の方法に準拠して製造し得る。

ここで、上記cのように連結基を使用してブロック共重合を製造する際、デカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン等の多官能性の連結基を用いた場合、反応条件を制御することで分岐構造を有するブロック共重合体を製造することができる。

この時、式(1)の酸基有さないセグメントを有するポリマーと、式(3)、(4)又は(5)のセグメントを有するポリマーの仕込み組成を変えることによって、直鎖構造のブロック共重合体と分岐構造を有するブロック共重合体とを作り分けることもできる。

また酸基を有さないセグメント(1)とセグメント(3)、(4)又は(5)からなるブロック共重合体に、酸基を導入する方法としては、例えば、I-1. ブロック共重合体を濃硫酸あるいは発煙硫酸に溶解あるいはサスペンドすることにより、もしくはブロック共重合体を有機溶媒に少なくとも部分的に溶解させた後、濃硫酸、クロロ硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄などを作用させることにより、スルホン酸基を導入する方法が挙げられる。

また前記IIの方法を用いて、すなわち(3)、(4)又は(5)に酸基が導入されたポリマーを製造した後、セグメント(1)からなるポリマーと結合させてブロック共重合体を製造する場合、例えば(3)、(4)又は(5)に酸基が導入されたセグメントは、上記I-1の酸基導入方法に準拠して製造し得るし(II-1)、あらかじめ酸基を導入したモノマーを重合することにより製造し得る(II-2)。またブロック共重合体は、例えば前記と同様な方法により製造し得る。

ここで、ブロック共重合体中の(3)、(4)又は(5)の芳香環に一定量のスルホン酸基を厳密に制御して導入するためには、セグメント(1)中の芳香環がスルホ化されることを防ぐために、Iの方法よりもIIの方法を用いる方が良好な結果を得ることができる。

上記方法等で得られたブロック共重合体はNMR、GPC、IR等で同定することができる。

かくして本発明のブロック共重合体が得られるが、酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントの重量組成比は特に制限はないが、通常 3 : 97 ~ 70 : 30 であり、5 : 95 ~ 40 : 60 が好ましく、10 : 90 ~ 33 : 67 がさらに好ましく、15 : 85 ~ 30 : 70 が特に好ましい。酸基を有するセグメントが少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり、一方、酸基を有するセグメントが多過ぎると耐水性が不良となることがあるので好ましくない。

また、ブロック共重合体全体中の酸基の含有量は、ブロック共重合体である高分子電解質 1g 当たり酸基 0.1 mmol ~ 4 mmol (イオン交換容量: 0.1 meq/g ~ 4 meq/g) が好ましく、中でもイオン交換容量で表して、0.8 meq/g ~ 2.4 meq/g が特に好ましく、1.3 meq/g ~ 2.0 meq/g がとりわけ好ましい。酸基含有量が少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり、一方、酸基含有量が多過ぎると耐水性が低下することがあるので好ましくない。酸基の含有量は滴定法、NMR 等により定量することができる。

これらブロック共重合体全体としての酸基導入量は、酸基が導入されたセグメントの酸基導入数および/またはブロック組成および/または各ブロックの数平均分子量を変えることにより任意に制御できる。

本発明のブロック共重合体の平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して 5000 ~ 1000000 が好ましく、中でも 15000 ~ 200000 のものが特に好ましい。

酸基を有するセグメントの平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して 2000 ~ 100000 が好ましく、中でも 4000 ~ 50000 のものが特に好ましい。また、酸基を実質的に有さないセグメントの平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して 5000 ~ 200000 が好ましく、中でも 10000 ~ 100000 のものが特に好ましい。

また本発明のブロック共重合体は、酸基を有するセグメント、及び酸基を実質

的に有さないセグメントをそれぞれ一つ以上有するが、少なくともどちらか一方を二つ以上有する場合や、さらには両セグメントをそれぞれ二つ以上有する場合のような所謂マルチブロックになっている場合が特に好ましい。

次に、本発明のブロック共重合体を燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する場合について説明する。

この場合は、本発明のブロック共重合体は、通常フィルムの形態で使用されるが、フィルムへ転化する方法に特に制限はなく、例えば溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましく使用される。

具体的には、共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、共重合体を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等がポリマーの溶解性が高く好ましい。

フィルムの厚みは、特に制限はないが10～300 μm が好ましく、20～100 μm が特に好ましい。10 μm より薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、300 μm より厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が低下する傾向にある。膜厚は溶液の濃度および基板上への塗布厚により制御できる。

またフィルムの各種物性改良を目的として、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を本発明のブロック共重合体に添加することができる。また、同一溶剤に混合共キャストするなどの方法により、他のポリマーを本発明の共重合体と複合アロイ化することも可能である。

燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。

また、高分子電解質膜の強度や柔軟性、耐久性のさらなる向上のために、本発明の高分子電解質を多孔質基材に含浸させ複合化することにより、複合膜とすることも可能である。複合化方法は公知の方法を使用し得る。多孔質基材としては上述の使用目的を満たすものであれば特に制限は無く、例えば多孔質膜、織布、不織布、フィブリル等が挙げられ、その形状や材質によらず用いることができる。

本発明のブロック共重合体を用いた高分子電解質複合膜を高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、多孔質基材は、膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、孔径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $20 \sim 98\%$ 、好ましくは $40 \sim 95\%$ である。

多孔質基材の膜厚が薄すぎると複合化後の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。また膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた複合膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として不十分なものとなる。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の充填が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると固体電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔質基材自体の強度が弱くなり補強効果が低減する。

耐熱性の観点や、物理的強度の補強効果を鑑みれば、脂肪族系、芳香族系高分

子または、含フッ素高分子が好ましい。

次に本発明の燃料電池について説明する。

高分子電解質を用いる燃料電池としては、例えば水素ガスを燃料とした固体高分子型燃料電池や、メタノールを燃料として直接供給するダイレクトメタノール型固体高分子型燃料電池があるが、本発明の共重合体はそのどちらにも好適に用いることが出来る。

本発明の燃料電池は本発明の共重合体を高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜として使用したものや、本発明の高分子電解質を触媒層中の高分子電解質として使用したものなどを挙げることができる。

本発明の共重合体を高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜として使用した燃料電池は、高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜の両面に、触媒とガス拡散層を接合することにより製造することができる。ガス拡散層としては公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

ここで触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。また、カーボンに担持された白金を、高分子電解質としてのパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂のアルコール溶液と共に混合してペースト化したものを、ガス拡散層および／または高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜に塗布・乾燥することにより触媒層が得られる。具体的な方法としては例えば、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

本発明の共重合体を触媒層中の高分子電解質として使用した燃料電池として

は、前述の触媒層を構成するパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂の代わりに本発明の共重合体を用いたものを挙げることができる。本発明の共重合体解質を用いて触媒層を得る際に用いることができる溶媒としては、前述の共重合体を製膜する際に使用できる溶媒として挙げたものと同じものを挙げることができる。本発明の共重合体を用いた触媒層を使用する場合、高分子電解質膜は本発明の共重合体を用いた膜に限定されずに公知の高分子電解質膜を用いることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

分子量の測定：

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、下記条件でポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）を測定した。

GPC測定装置 TOSOH社製 HLC-8220

カラム Shodex社製 AT-80Mを2本直列に接続

カラム温度 40℃

移動相溶媒 DMAc (LiBrを10mmol/dm³になるように添加)

溶媒流量 0.5mL/min

プロトン伝導度の測定：

温度80℃、相対湿度90%の条件で交流法で測定した。

イオン交換容量の測定：

滴定法により求めた。

吸水率の測定：

乾燥したフィルムを100℃の脱イオン水に2時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。

多孔質基材

特開 2002-309024 に準じて製造した下記のポリエチレン製多孔質膜を用いた。平均細孔直径は、バブルポイント法 ASTM F316-86 で求めた値を示した。

ポリエチレン製多孔質膜 A：平均細孔直径 $d = 60 \text{ nm}$

参考例 1

ポリエーテルスルホン共重合体（両末端-OH型）の製造

Ar 雰囲気下、蒸留管を付けた 500 ml フラスコに、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン 24.43 g、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 18.99 g、炭酸カリウム 14.78 g、NMP 200 ml、トルエン 80 ml を仕込み、130℃にて4時間保温することにより系中の水分を共沸除去した。その後 170℃まで昇温し、その温度で6時間反応させた。放冷後、反応液をメタノール 1000 ml に添加し1時間攪拌した。得られた沈殿を濾過、粉状に粉碎し、水洗を行った後、再びメタノール洗浄を行い、60℃にて減圧乾燥することで両末端OH基のポリマー（以下 P1）38.78 g を得た。

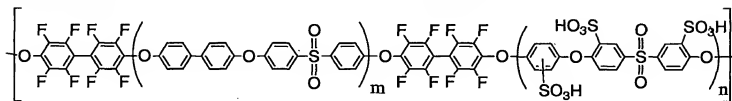
参考例 2

Ar 雰囲気下、蒸留管を付けた 500 ml フラスコに、上記 P1 を 35.00 g、炭酸カリウム 0.31 g、NMP 100 ml、トルエン 40 ml を加え攪拌しながら 150℃にて3時間保温することにより系中の水分を共沸除去した。次いで、デカフルオロビフェニル 2.34 g を NMP 15 ml に溶かして加え、20 分室温で攪拌、その後 80℃で5時間反応させた。放冷後、反応液をメタノール 1000 ml に添加し1時間攪拌し、得られた沈殿を濾過、粉状に粉碎し、水洗を行った後、熱メタノール洗浄を行い、60℃にて減圧乾燥することで両末端F基のポリマー（以下 P2）36.10 g を得た。

実施例 1

ブロック共重合体の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 2.33 g、3, 3'-スルホニルビス(6-フルオロベンゼンスルホン酸カリウム) 4.91 g、炭酸カリウム 1.48 g、1-クラウン-6、15 g を加え、NMP 90 mL およびトルエン 40 mL を添加した。その後バス温 150℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、170℃ にて 5 時間保温撹拌することにより親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで十分に放冷した後、参考例 1 の条件に従って合成した鎖末端フッ素化ポリエーテルスルホン (P2) 9.0 g を加え、その後 140℃ にて 15 時間保温撹拌した。反応液を放冷した後、塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で濾過洗浄を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、13.41 g の下記のブロック共重合体を得た。



数平均分子量: $M_n = 9.7 \times 10^4$

吸水率: 29%

イオン交換容量 0.98 meq/g

プロトン伝導度 4.78×10^{-2} S/cm

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は 18 : 82 と算出された。

実施例 2

Ar 雰囲気下、蒸留管を付けたフラスコに、2, 6-ジヒドロキシナフタレン 5.61 g (35 mmol)、炭酸カリウム 5.08 g (36.8 mmol)、ジメチルスルホキシド 88 mL、トルエン 45 mL を加えて撹拌した。次いで、130℃ まで昇温し同温度にて 3 時間保温することにより、系中の水分をト

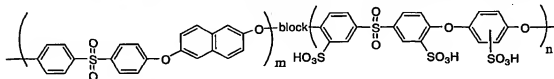
ルエンとともに共沸除去した。放冷後、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン 7.52 g (29.6 mmol) を加え、135℃まで昇温し、同温度で3時間反応させた。

Ar雰囲気下、蒸留管を付けたフラスコに、ヒドロキノンスルホン酸カリウム 2.97 g (13 mmol)、炭酸カリウム 1.81 g (13.7 mmol)、ジメチルスルホキシド 40 mL、トルエン 20 mLを加えて攪拌した。次いで、130℃まで昇温し同温度にて3時間保温することにより、系中の水分をトルエンとともに共沸除去した。放冷後、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム 9.51 g (19.4 mmol) を加え、138℃まで昇温し、同温度で3時間反応させた。

これら2つの反応マスをDMSO 30 mLで希釈しながら合わせ130℃で7時間、140℃で7時間反応させた。

放冷後、大量のメタノールに滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。次いで、大量の4規定塩酸水で洗浄した後、洗液が中性になるまで水で洗浄濾過を繰り返した。大過剰の熱水で2時間処理することを2回繰り返した後、減圧乾燥することにより16.3 gの高分子電解質を得た。

このものの高分解能NMR解析の結果、下記の構造を有することを確認した。



数平均分子量: $M_n = 5.2 \times 10^4$

イオン交換容量: 1.86 meq/g

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は35:65と算出された。

次に、得られた高分子電解質をN-メチルピロリドン(NMP)に溶かして溶液とし、キャスト製膜して得られた高分子電解質膜のデータは以下の通りであつ

た。

プロトン伝導度: $1.4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$

膜厚: $21 \mu\text{m}$

吸水率: 119%

実施例 3

ポリエチレン製多孔質膜Aをガラス板上に固定し、該多孔質膜上に実施例2で得られた高分子電解質をNMPに溶解させて高分子電解質溶液を調製し、その高分子電解質溶液を固定したポリエチレン製多孔質膜A上に滴下した。ワイヤーコーターを用いて高分子電解質溶液を多孔質膜上に均一に塗り広げ、バーコーターを用いて塗工厚みをコントロールし、 80°C で常圧乾燥した。その後 1mol/L の塩酸に浸漬し、さらにイオン交換水で洗浄することによって高分子電解質複合膜を得た。

イオン交換容量: 1.64 meq/g

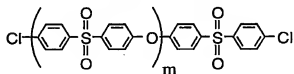
プロトン伝導度: $1.16 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$

膜厚: $81 \mu\text{m}$ (NMP溶液キャスト製膜)

吸水率: 100%

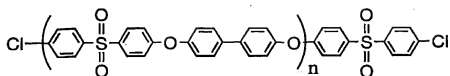
比較例 1

アルゴン雰囲気下、末端クロロ型である下記ポリエーテルスルホン

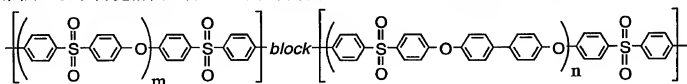


(住友化学工業製スミカエクセルPES5200P、 $M_n = 5.44 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.23 \times 10^5$:GPC、ポリスチレン標準) 2.5g、下記ポリエーテル

スルホン共重合体



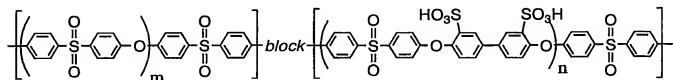
(特開 2002-220469号公報の実施例1に記載の方法に準拠して製造した。 $M_n=3.16 \times 10^4$ 、 $M_w=8.68 \times 10^4$) 2.50 g、2,2'-ビピリリジル0.117 g (0.75 mmol) をDMAc 200 mL に溶解し、30分間アルゴンガスのバブリングを実施、 $\text{Ni}(\text{COD})_2 \cdot 0.206 \text{ g}$ (0.75 mmol) を加えて80℃まで昇温し、同温度で6時間保温攪拌した後放冷した。次いで反応混合物を4規定塩酸500 mL に注ぎ、生じた白色沈殿を濾過、常法により再沈精製を行い、下記芳香族ポリエーテル系超高分子を得た。



$$M_n=1.89 \times 10^6$$

$$M_w=2.17 \times 10^6$$

上記芳香族ポリエーテル系超高分子を5 g 用い、濃硫酸を用いて常法に従いスルホン化、精製することにより、下記に示す芳香族ポリエーテル系イオン伝導性超高分子を得た。¹H-NMR測定の結果、下式のようにピフェニル部分に選択的にスルホ化されていることが分かった。



$$\text{イオン交換容量: } 1.77 \text{ meq/g}$$

$$\text{プロトン伝導度: } 9.14 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$$

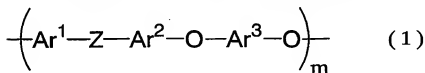
$$\text{吸水率: } 152\%$$

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は50 : 50と算出された。

本発明のブロック共重合体は、高分子電解質、中でも燃料電池のプロトン伝導膜として、成膜性、耐酸化性や耐ラジカル性や耐加水分解性などの化学的安定性、膜の機械的強度、耐水性、及びプロトン伝導度などの諸特性において優れた性能を示す。とりわけプロトン伝導度、及び耐水性に優れる。そのうえ燃料電池のプロトン伝導膜として用いた場合、高い発電特性を示すので、本発明のブロック共重合体は高分子電解質として工業的に有利である。

請求の範囲

1. 酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントとをそれぞれ1以上有するブロック共重合体であって、酸基を実質的に有さないセグメントが、下記一般式(1)で表される構造を含むブロック共重合体。



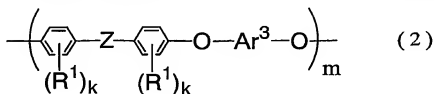
(式中、 m は10以上の整数を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていてもよく、 Z は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各 Z は独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。)

2. 酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントの重量組成比が、3:97～70:30である請求項1に記載のブロック共重合体。

3. 酸基が、強酸基又は超強酸基である請求項1乃至2の何れかに記載のブロック共重合体。

4. イオン交換容量が、0.1 meq/g～4 meq/gである請求項1乃至3の何れかに記載のブロック共重合体。

5. 酸基を実質的に有さないセグメントが、下記一般式(2)

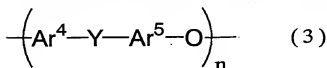


(式中、 m 、 Z 、及び、 Ar^3 は前記と同じ意味を表し、 k は0～4の整数を、 R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6

～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基表す。)

である請求項1乃至4の何れかに記載のブロック共重合体。

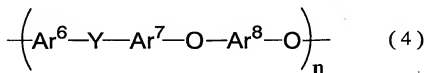
6. 酸基を有するセグメントが、下記一般式(3)



(式中、nは10以上の整数を表し、 Ar^4 、 Ar^5 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良く、Yは、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各Yは独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。)

に酸基が導入された構造を含む請求項1乃至5の何れかに記載のブロック共重合体。

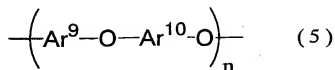
7. 酸基を有するセグメントが、下記一般式(4)



(式中、nは前記と同じ意味を表し、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良く、Yは前記と同じ意味を表す。)

に酸基が導入された構造を含む請求項1乃至5の何れかに記載のブロック共重合体。

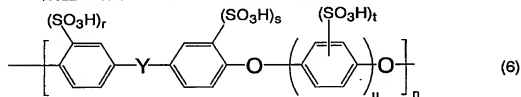
8. 酸基を有するセグメントが、下記一般式(5)



(式中、 n は前記と同じ意味を表し、 Ar^9 、 Ar^{10} は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。)

に酸基が導入された構造を含むこと請求項1乃至5の何れかに記載のブロック共重合体。

9. 酸基を有するセグメントが、下記一般式(6)



(式中、 n 、及び、 Y は前記の意味を表し、 r は0または1、 s は0または1を表し、ここに $r+s$ は1または2であり、 t は0、1または2を表し、 u は1または2を表す。)

である請求項7に記載のブロック共重合体。

10. 有効成分として請求項1乃至9の何れかに記載の共重合体を含む高分子電解質。

11. 請求項10に記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜。

12. 請求項10に記載の高分子電解質と多孔質基材とからなる高分子電解質複合膜。

13. 請求項10に記載の高分子電解質からなる触媒組成物。

14. 請求項11に記載の高分子電解質膜、請求項12に記載の高分子電解質膜および請求項13に記載の触媒組成物から選ばれる少なくとも1種からなる高分子電解質型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G81/00, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G81/00, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-263052 A (Tosoh Corp.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims; Par. Nos. [0086] to [0087] (Family: none)	1-5, 7-14
X	Hossein Ghassemi et al., 'New Multiblock Copolymers of Sulfonated Poly(4'-Phenyl-2, 5-Benzophenone) and Poly(Arylene Ether Sulfone) for Proton Exchange Membrane', Polymer Preprints, 2003.03, Vol.44, No.1, pages 814 to 815	1-5, 10-11, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2004 (14.12.04)Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-17090 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claims & EP 1274147 A2 & CA 2392241 A1 & JP 2003-41031 A & US 2003-44669 A1 & KR 2003-4097 A & CN 1394889 A	1-14
A	JP 2003-155361 A (Asahi Glass Engineering Co., Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), Claims (Family: none)	1-14
A	WO 02/91507 A1 (Ube Industries, Ltd.), 14 November, 2002 (14.11.02), Claims & JP 2003-31232 A2 & EP 1394879 A1 & US 2004-101730 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-263052 A(東ソー株式会社)2004.09.24, 特許請求の範囲, 段落【0086】-【0087】(ファミリーなし)	1-5, 7-14
X	Hossein Ghassemi et al. 'New Multiblock Copolymers of Sulfonated Poly(4'-Phenyl-2,5-Benzophenone) and Poly(Arylene Ether Sulfone) for Proton Exchange Membrane', Polymer Preprints, 2003.03, Vol. 44, No. 1, p. 814-815	1-5, 10-11, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示の使用、展示等による文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J 8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-17090 A(住友化学工業株式会社)2003.01.17, 特許請求の 範囲 & EP 1274147 A2 & CA 2392241 A1 & JP 2003-41031 A & US 2003-44669 A1 & KR 2003-4097 A & CN 1394889 A	1-14
A	JP 2003-155361 A(旭硝子エンジニアリング株式会社)2003.05.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 02/91507 A1(宇部興産株式会社)2002.11.14, 請求の範囲 & JP 2003-31232 A2 & EP 1394879 A1 & US 2004-101730 A1	1-14